

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20760442

研究課題名 (和文) バルク金属ガラスにおけるナノスケール構造変化の直接観察

研究課題名 (英文) Direct observation of nanoscale structural changes in bulk metallic glasses

研究代表者

平田 秋彦 (Akihiko Hirata)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教

研究者番号：90350488

研究成果の概要 (和文)：高ガラス形成能を有する Fe 基金属ガラスの結晶化過程におけるナノスケール構造変化について主に透過型電子顕微鏡を用いた研究を行った。その結果、結晶化はいわゆる核生成・成長メカニズムで進行するというよりはむしろ、原子クラスター構造の形成と配列変化により進行し、初期段階には準結晶に類似した構造を形成することも明らかとなった。このような原子クラスターを基本とした多様な安定構造の存在が、ガラス構造の高い安定性と深い関わりがあると推察される。

研究成果の概要 (英文)：I have examined nanoscale structural changes during crystallization in Fe-based bulk metallic glasses mainly by means of transmission electron microscopy. As a result, the crystallization took place via a formation and sequence change of atomic clusters rather than thorough a nucleation and growth mechanism. In addition, quasicrystal-like structures were also found in the initial stages of crystallization. The existences of such multiple stable structures based on atomic clusters are probably related to the high glass stabilities in these glasses.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：原子・電子構造

1. 研究開始当初の背景

従来、合金においてアモルファス状態を得るには単ロールなどを用いた液体からの高速急冷が必要であった。しかしながら、1990年以降、東北大学の井上らにより、通常の冷

却速度によりバルク形状のアモルファス材が得られる合金系が、Zr-、Fe-、Mg-、Pd-系、その他多くの系で見出されている。これらのアモルファス合金は、昇温過程において広い過冷却液体領域を示すことから、一般に金属

ガラスと呼ばれている。このようなバルク形状で得られる金属ガラスは、これまでのリボン材とは異なり形状に関する制限が無いいため、様々な応用が期待されている。このようなバルク材形成には、非常に高いガラス安定性が必要であり、その物理的起源を探る多くの研究が現在も進められている。構造解析からのアプローチとしては、①金属ガラス構造そのものの局所構造の解析、②金属ガラスに特有な金属間化合物の解析、そして③金属ガラスからのそれら化合物結晶相の形成過程の解析、等の課題が重要な項目として行われてきている。このようなアプローチを用いた代表的な研究としては、東北大学の才田らによって行われている Zr 系金属ガラスに関する系統的な研究があり、ガラス構造中の 20 面体クラスターの存在と 20 面体準結晶相の出現から、20 面体原子クラスターがガラス安定性に重要な役割を果たすことを明らかにしている。また、Fe 系金属ガラスに関しては、京都大学の松原らの研究により、ガラス構造中の 3 角プリズムの形状および配置がガラス安定性と密接に関連すること、そして関連化合物としてプリズム構造を基本とする複雑な Cr₂₃C₆ 型構造の存在が高いガラス形成能と関係していること等が明らかとなった。これらの研究から、金属ガラスに特徴的な原子クラスター、またそのクラスターと関連した(準)結晶構造の存在が、金属ガラスの安定性と深く関連することが示唆される。

2. 研究の目的

上述した点を踏まえ、研究代表者が用いる主な実験手法である透過型電子顕微鏡の特徴を生かし、前述した項目③の“ガラスからの結晶形成の詳細”に重点を置き、ガラス安定性との相関について調べていくことが主な目的である。特に、ガラス構造中に存在すると考えられる 1~2nm 程度に広がる中範囲規則構造は結晶化の際のいわゆる“結晶核”になり得るものであると予想されるため、高分解能電子顕微鏡により直接観察し、その構造的特徴を調べることで、中範囲規則構造が結晶化を促すものであるか否かを判断し、ガラス安定性との相関を考察する。

3. 研究の方法

本研究では、ガラス状態からのナノスケールでの構造発展を直接観察するため、局所的な観察が可能な透過型電子顕微鏡法を主に用いた。特に、中でも高分解能像法とナノビーム電子回折法がナノスケールの構造的特徴を直接得る手法として重要であるため、それらの方法のメリットについて以下に述べる。

(1) 高分解能像法

中範囲規則構造の空間的な広がりやその構造的特徴を得るためには、高分解能像観察が必要となる。通常の観察では、アモルファス特有のグラニューコントラストしか見えないが、我々は以前から、中範囲規則構造を結像するために最適なディフォーカス条件を種々の構造モデルを基に提案しており、実際、その条件を用いて明瞭な中範囲規則構造の撮影に成功している。今回も、同様な方法を用いての撮影を行った。特に、複雑な構造では様々な距離を持つ格子面が形成されるため、この方法を巧みに用いて特定の格子像を撮影することで、より明瞭な像を得ることができた。

(2) ナノビーム電子回折法

高分解能像の撮影と同時に、ナノビーム回折によっても局所構造の特徴を捉えることができる。特にナノビーム回折の場合、高分解能像よりもより詳細な(広い散乱角に渡る)構造情報を得ることができる。用いるビーム径は約 1nm 程度であり、試料の様々な領域からビデオカメラを用いて回折パターンを撮影した。得られるパターンの解釈は、高分解能像同様、種々の構造モデルを用いたマルチスライス・シミュレーションにより行った。また、中範囲規則構造の発達した領域からの平均的な構造情報を得るため、ナノビーム回折パターン中の特に強度の強いスポットを選び、100 以上のスポットに対してダイレクトビームからの距離を測定し、その統計を調べることも行った。この方法を利用すると、発達した局所構造領域の構造を選択的に取得し、その構造的特徴を得ることができるというメリットがある。

いずれの方法も、X線回折法などのマクロな構造情報を得る手段では得られない、ナノスケールの局所構造情報が直接得られることが最大のメリットであり、金属ガラス中のナノスケールでの構造発展を観察するには、最適な手法であるといえる。

4. 研究成果

本研究では、主に高いガラス形成能を有する Fe 系バルク金属ガラスである Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Tm₂ 合金および (Fe_{0.5}Co_{0.5})₇₂Si₄B₂₀Nb₄ における結晶化過程について集中的に実験及び解析を行った。以下にそれぞれの合金について得られた結果を報告する。

(1) Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Tm₂ 金属ガラス

本合金系における結晶化過程を予め示唆熱分析装置で調べたところ、2 段の吸熱反応が起こることが明らかとなった。2 段目の吸熱反応では X 線回折でも明瞭な結晶ピークが

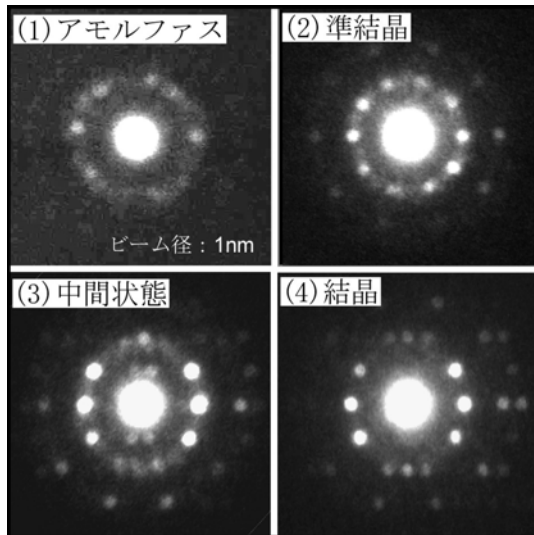


図 1. Fe 基金属ガラスにおいて、アモルファス、準結晶、中間状態、および結晶構造から得られたナノ電子回折パターン。

出ており、解析により Cr23C6 型構造相の出現が確認された。しかし、1 段目の吸熱反応においては X 線回折でも明瞭な結晶ピークは観察されなかった。このことから、非常に微細な析出粒子が形成されていることが予想される。この微細組織の構造的特徴を明らかにするため、ビーム系約 1nm のナノ電子プローブを用いたナノビーム電子回折実験を行った。具体的には、ナノプローブを準備した後、試料を移動させることにより異なる領域から数多くのパターンをビデオカメラに記録し、取得したデータを実験後にコンピュータ上で解析を行った。その結果、第 1 段反応後の試料には数種類のナノ構造が混在していることが明らかとなった。そのうちの一つは格子定数約 0.9nm の立方晶である α -Mn 型構造であり、主に反応後期に見られた。それに加えて、周期がさらに長い構造も初期に見られ、準結晶のような 10 回対称に近いパターンも観察された。図 1 に得られた回折パターンの一例を示す。準結晶構造は Zr 基金属ガラスなどの金属-金属系では報告されているが、金属-非金属系では初めて見出されたものである。ここで興味深いことは、アモルファス構造から結晶へ向かって連続的に構造が変化していくことである。つまり、アモルファス構造においてはほぼハローリング上のみ局所構造からの回折斑点が認められるが、結晶に移り変わるにしたがって、そこから逸脱した位置にも多くの斑点が見られるようになっていくことがわかる。このことから、各構造間に構造的類似性があることが予想され、まず準結晶構造を結晶構造から推察することにより、アモルファス構造中での重要な構造単位が理解されるものと思わ

れる。

(2) $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{72}\text{Si}_4\text{B}_{20}\text{Nb}_4$ 金属ガラス

本合金においても上述した $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{TM}_2$ 合金と同様の実験を行った。示差熱分析測定による結果から、結晶化は 1 段の吸熱反応を伴うことがわかった。吸熱反応後の構造は Cr23C6 型構造であることが制限視野及びナノビーム電子回折図形により明らかとなった。また、反応初期段階では $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{TM}_2$ と同様、準結晶的な構造が見出され、構造はアモルファス構造から連続的に変化する様子も見出された。しかし、この系では α -Mn 型構造の出現は認められず、20 面体クラスターを含まない Cr23C6 構造をベースとした準結晶構造が形成されていると考えられる。

これらのことから、準結晶的な構造の形成や連続的な構造変化の存在は高いガラス形成能を有する金属ガラスに見られる共通の特徴である可能性がある。低ガラス形成能を有する合金系では、アモルファス構造中に最終的に得られる結晶相に類似した周期構造が直接形成されるが、本研究で扱った高ガラス形成能を有する合金では、結晶核を作るといよりもむしろ、ある特徴的な構造単位の組み換えを行いながら、徐々に構造を変化させていくものと考えられる。今後さらに多くの系について調べることによって、高ガラス形成能の構造的期限が明らかになると思われ、さらなる発展が期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

1. A. Hirata, Y. Hirotsu, K. Amiya, A. Inoue, J. Alloy. Compd. (in press, 2010) 査読有.
2. A. Hirata, Y. Hirotsu, K. Amiya, N. Nishiyama, A. Inoue, Phys. Rev. B 80, 140201 1-4 (2009) 査読有.
3. A. Hirata, Y. Hirotsu, and E. Matsubara, Intermetallics 17, 796-801 (2009) 査読有.
4. A. Hirata, N. Kawahara, Y. Hirotsu, and A. Makino, Intermetallics 17, 186-189 (2009) 査読有.
5. A. Hirata, Y. Hirotsu, K. Amiya, A. Inoue, Phys. Rev. B 79, 020205R 1-4 (2009) 査読有.
6. A. Hirata, S. Kuboya, Y. Hirotsu, and T. G. Nieh, J. Alloy. Compd. 483, 64-69 (2009) 査読有.
7. A. Hirata, Y. Hirotsu, K. Amiya, A.

Inoue, Phys. Rev. B 78, 144205 (2008)
査読有.

8. A. Hirata, Y. Hirotsu, K. Amiya, N. Nishiyama, A. Inoue, Intermetallics 16, 491-497 (2008) 査読有.

[学会発表] (計1件)

1. A. Hirata, Y. Hirotsu, K. Amiya, A. Inoue, 16th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, 2009.7.8, Beijing, China.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

○取得状況 (計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/chen_1abo/html-e/personal-Hirata.htm

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平田 秋彦 (Akihiko Hirata)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教

研究者番号: 90350488